

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-195052

(43)Date of publication of application : 29.07.1997

(51)Int.Cl.

C23C 16/50
 C01B 21/076
 C23C 16/34
 H01L 21/205
 H01L 21/285
 H01L 21/304

(21)Application number : 08-001196

(71)Applicant : NISSIN ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 09.01.1996

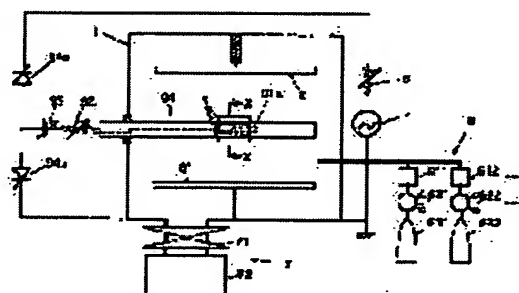
(72)Inventor : SHIMOTSUMA MITSUO
 NAKAHIGASHI TAKAHIRO
 KUBOSHIMA RYUICHIRO

(54) LASMA TREATMENT AND APPARATUS THEREFOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a plasma treatment method with which the execution of a good-quality treatment at a high speed is possible and an apparatus therefor as the plasma treatment method for converting gases for treatment to plasma by impressing AC electric power on these gases in a prescribed vacuum state and subjecting an article to be treated to the prescribed treatment under the plasma and the apparatus therefor.

SOLUTION: An article supporting holder 91 is arranged between parallel flat plate type electrodes 2, 3' and the article S to be treated is supported on the holder 91. The gases for treatment are introduced between these parallel flat plate type electrodes 2, 3' under the prescribed vacuum state and the AC electric power is impressed between the electrodes to convert the gases to the plasma. A DC bias voltage is periodically impressed between the holder 91 and the parallel flat plate type electrodes 2, 3' while the AC electric power is impressed therebetween, by which the article S to be treated is exposed to the plasma. The article S is thus subjected to the desired treatment.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-195052

(43) 公開日 平成9年(1997)7月29日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 C	16/50		C 2 3 C	16/50
C 0 1 B	21/076		C 0 1 B	21/076
C 2 3 C	16/34		C 2 3 C	16/34
H 0 1 L	21/205		H 0 1 L	21/205
	21/285			21/285
				C

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平8-1196

(22) 出願日 平成8年(1996)1月9日

(71) 出願人 000003942

日新電機株式会社

京都府京都市右京区梅津高畝町47番地

(72) 発明者 下妻 光夫

札幌市厚別区厚別中央1条7丁目9-28

(72) 発明者 中東 孝浩

京都市右京区梅津高畝町47番地 日新電機株式会社内

(72) 発明者 窪島 隆一郎

京都市右京区梅津高畝町47番地 日新電機株式会社内

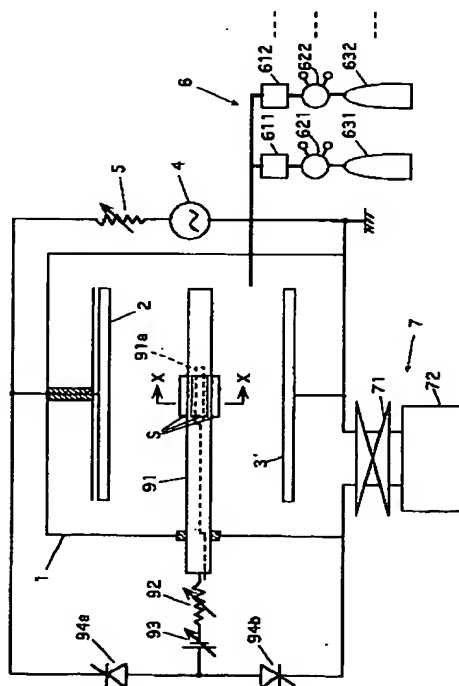
(74) 代理人 弁理士 谷川 昌夫

(54) 【発明の名称】 プラズマ処理方法及び装置

(57) 【要約】

【課題】 所定真空状態で処理用ガスに A C 電力を印加してこのガスをプラズマ化し、このプラズマのもとで被処理物品に所定の処理を施すプラズマ処理方法及び装置であって、高速で、しかも良質の処理を行うことができるプラズマ処理方法及び装置を提供する。

【解決手段】 平行平板型電極 2、3 間に物品支持ホルダ 91 を配置し、ホルダ 91 に被処理物品 S を支持させ、所定真空状態のもとで平行平板型電極 2、3 間に処理用ガスを導入するとともにこの電極間に交流電力を印加してこのガスをプラズマ化し、この交流電力を印加しつつホルダ 91 と平行平板型電極 2、3 との間に直流バイアス電圧を周期的に印加し、このプラズマに被処理物品 S を曝して物品 S に目的とする処理を施すプラズマ処理方法及び装置。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 所定真空状態のもとで平行平板型電極間に処理用ガスを導入するとともに該電極間に交流電力を印加して該ガスをプラズマ化し、該プラズマに被処理物品を曝して該物品に目的とする処理を施すプラズマ処理方法において、前記平行平板型電極間に物品支持ホルダを配置し、該ホルダに被処理物品を支持させ、前記交流電力を印加しつつ該ホルダと前記平行平板型電極との間に直流バイアス電圧を周期的に印加して前記目的とする処理を施すことを特徴とするプラズマ処理方法。

【請求項2】 前記処理用ガスとして四塩化チタン（ $TiCl_4$ ）ガスと、水素（ H_2 ）ガスと、窒素（ N_2 ）ガス又はアンモニア（ NH_3 ）ガスとを導入し、前記被処理物品上に窒化チタン膜を形成する請求項1記載のプラズマ処理方法。

【請求項3】 排気装置を付設された真空容器と、前記容器内に設置された平行平板型電極及び該電極間の物品支持ホルダと、前記真空容器内に処理用ガスを供給するための処理用ガス供給手段と、前記平行平板型電極間に交流電力を印加する手段と、前記物品支持ホルダと前記平行平板型電極との間に直流バイアス電圧を周期的に印加するためのバイアス電圧印加手段とを備えたことを特徴とするプラズマ処理装置。

【請求項4】 前記バイアス電圧印加手段は、直流電源と、該電源電圧を前記物品支持ホルダと前記平行平板型電極との間に周期的に印加するためのサイリスタを含む回路からなっている請求項3記載のプラズマ処理装置。

【請求項5】 前記処理用ガス供給手段が、四塩化チタン（ $TiCl_4$ ）ガスと、水素（ H_2 ）ガスと、窒素（ N_2 ）ガス又はアンモニア（ NH_3 ）ガスとをそれぞれ所定量供給できるものである請求項3又は4記載のプラズマ処理装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、例えば自動車部品や各種機器部品等の物品に対する、プラズマを用いた、成膜処理、表面改質処理、表面洗浄処理等のプラズマ処理方法及びその方法を実施するための装置に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、被処理物品に対し、いわゆる交流（AC）プラズマによりプラズマ処理（例えば成膜処理）を実施することが知られている。例えば、図4に示す装置を用いてACプラズマCVD法により成膜することが知られている。

【0003】図4に示す装置は、平行平板型のACプラズマCVD装置で、真空容器1を有し、容器1内には、平板型電極2及び被成膜物品支持ホルダを兼ねる平板型電極3が互いに平行且つ対向状態で設けられている。電

極2にはAC電源4から可変抵抗5を介して交流電力が印加されるようになっており、電極3は接地されている。また、容器1には、プラズマ原料ガス供給部6が接続されているとともに、圧力調整弁71を介して排気ポンプ72が接続されており、弁71、ポンプ72は排気装置7を構成している。ガス供給部6には、マスフローコントローラ611、612・・・及びレギュレータ621、622・・・を介して接続された1又は2以上のプラズマ原料ガスのガス源631、632・・・が含まれる。

【0004】この装置を用いて被成膜物品S上に膜形成するにあたっては、図示しない搬送装置により物品Sを容器1内に搬入し、物品支持ホルダを兼ねる電極3に支持させ、排気装置7の運転にて、容器1内を通常数Torrの所定の真空度にする。次いで、容器1内にガス供給部6からプラズマ原料ガスを導入するとともに電極2、3間にAC電力を供給して、前記導入したガスをプラズマ化し、該プラズマのもとで物品S上に所定の膜を形成する。前記AC電力は代表例として商用周波数である50Hz又は60Hzのものが用いられる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、このようなACプラズマCVDにおいては、通常周波数50Hz又は60Hzという高周波電力に比べて周波数が低い、即ち周期が長いAC電力を用いて原料ガスをプラズマ化するため、電極間の電子及びイオンがその周波数に合わせて緩慢に動き、そのためプラズマ原料ガスの分解速度が低く、その結果、成膜速度が小さく、また得られる膜の硬度等の膜質が余り良くない。このような問題は、ACプラズマCVDに限らず、ACプラズマを用いた改質処理、洗浄処理等を行う場合にも生じる問題である。

【0006】そこで本発明は、所定真空状態で処理用ガスにAC電力を印加して該ガスをプラズマ化し、該プラズマのもとで被処理物品に所定の処理を施すプラズマ処理方法及び装置であって、高速で、しかも良質の処理（例えば良質の成膜）を行うことができるプラズマ処理方法及び装置を提供することを課題とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】前記課題を解決するために本発明は、所定真空状態のもとで平行平板型電極間に処理用ガスを導入するとともに該電極間に交流電力（AC電力）を印加して該ガスをプラズマ化し、該プラズマに被処理物品を曝して該物品に目的とする処理を施すプラズマ処理方法において、前記平行平板型電極間に物品支持ホルダを配置し、該ホルダに被処理物品を支持させ、前記交流電力を印加しつつ該ホルダと前記平行平板型電極との間に直流バイアス電圧を周期的に印加して前記目的とする処理を施すことを特徴とするプラズマ処理方法を提供する。

【0008】また、前記課題を解決するために本発明は、排気装置を付設された真空容器と、前記容器内に設置された平行平板型電極及び該電極間の物品支持ホルダと、前記真空容器内に処理用ガスを供給するための処理用ガス供給手段と、前記平行平板型電極間に交流電力（AC電力）を印加する手段と、前記物品支持ホルダと前記平行平板型電極との間に直流バイアス電圧を周期的に印加するためのバイアス電圧印加手段とを備えたことを特徴とするプラズマ処理装置を提供する。

【0009】本発明方法及び装置によると、AC電力が印加される1対の平行平板型電極と該電極間に配置された物品支持ホルダとの間に直流（DC）バイアス電圧を周期的に印加することで、該平行平板型電極の一方と該物品支持ホルダとの間に印加されるAC電力の位相及び該平行平板型電極の他方と該物品支持ホルダとの間に印加される交流電力の位相を周期的に変化させることができる。換言すれば、平行平板型電極と物品支持ホルダ間の交流電力印加状態を前記バイアス電圧の周期的印加により周期的に、時間的にずらせることができる。前記DCバイアス電圧を印加しない場合は、用いるAC電力の周波数が比較的低いため、前記平行平板型電極間に発生したプラズマ中の電子、イオンの動きが該周波数に合わせて緩慢であるが、このようにDCバイアス電圧を周期的に印加することで、前記プラズマ中の電子、イオンの、前記平行平板型電極間に印加されるAC電力の周期に対応する周期的な動きを乱すことができ、電子、イオンの動きの時間的制御が可能となる。そして、プラズマ中の電子の動きを制御することで、処理用ガスの分解を促進でき、その結果、処理速度が向上する。また、プラズマ中のイオンの動きを制御することで被処理物品へのイオンの入射を制御でき、その結果、良質の処理を行うことができる。

【0010】なお、良質の処理とは、例えば成膜処理においては、硬度等の所望の膜質が良好な膜が得られる成膜処理であり、例えば表面改質処理においては目的とする改質が良好に達成される改質処理であり、例えば表面洗浄処理においては目的とする洗浄が良好に達成される洗浄処理である。本発明方法及び装置において、前記AC電源電力は、通常、10V～200V、周波数が50Hz又は60Hzの商用周波数のものを用いることが考えられる。

【0011】本発明方法及び装置における印加AC電力に対する前記DCバイアス電圧の大きさ、DCバイアス電圧印加の繰り返し周期、デューティ等については、目的とする処理の諸条件に合わせて適宜定めればよい。本発明装置において、前記物品支持ホルダはバイアス電圧印加電極を兼ねるものであり、電極として用いることができる材質からなるものである。

【0012】また、本発明装置において、前記バイアス電圧印加手段は、DC電源と、該電源電圧を前記物品支

持ホルダと前記平行平板型電極との間に周期的に印加するためのサイリスタを含む構成の簡単な回路からなっていることが考えられる。また、本発明方法及び装置において、前記処理用ガスとして四塩化チタンガスと、水素ガスと、窒素ガス又はアンモニアガスとを用いることが考えられ、このとき被処理物品上に高硬度な窒化チタン膜を高速で形成することができる。

【0013】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を図面を参照して説明する。図1は本発明の1実施形態であるACプラズマCVD装置の概略構成を示す図である。この装置は、図4に示す従来装置において、物品支持ホルダを兼ねる電極3に代えて接地電極3'を採用し、電極2、3'間に物品支持ホルダを兼ねる電極91を設置したものである。図2に示すように、電極91にはヒータ91aが内蔵されており、成膜時は電極91の四面に被成膜物品Sが保持される。また、電極91には抵抗92及びDC電源93がこの順に接続され、DC電源93と電極2との間及びDC電源93と電極3'との間にはサイリスタ94a、94bがそれぞれ接続されている。サイリスタ94a、94bの各ゲートには、図示しないトリガ電圧印加回路が接続されている。

【0014】物品支持ホルダを兼ねる電極91、抵抗92、DC電源93、サイリスタ94a及び電極2を直列接続してなる回路と、電極91、抵抗92、DC電源93、サイリスタ94b及び電極3'を直列接続してなる回路とはDCバイアス電圧印加手段を構成している。その他の構成は図4の装置と同様であり、同じ部品には同じ参照符号を付してある。

【0015】図1に示す装置を用いて本発明方法を実施するにあたっては、図示しない搬送装置により被成膜物品Sを容器1内に搬入し、物品支持ホルダを兼ねる電極91に支持させた後、排気装置7の運転にて容器1内を通常数Torrの所定の真空度にする。次いで、容器1内にガス供給部6からプラズマ原料ガス（ここでは成膜用原料ガス）を導入するとともに電極2、3'間にAC電源4からAC電力を印加する。印加電力制御は可変抵抗5で行う。

【0016】また、この間、サイリスタ94a、94bによるオンオフ制御のもとに、周期的に電極2と電極91との間及び電極3'と電極91との間にDCバイアス電圧を印加する。この例ではサイリスタ94a、94bは同時的にオンオフし、また電極2と電極91との間に印加するDCバイアス電圧の大きさと、電極3'と電極91との間に印加するDCバイアス電圧の大きさは同一とする。

【0017】これにより前記導入した成膜用原料ガスをプラズマ化し、このプラズマの下で物品S上に所定の膜を形成する。以上説明した方法及び装置によると、電極2と電極91との間に印加されるAC電力及び電極3'

と電極 91 との間に印加される AC 電力の位相を制御できる。図 4 の装置を用いた従来の AC プラズマ CVD においては、電極 2、3 間に発生したプラズマ中の電子、イオンの動きが緩慢であるが、このように周期的に前記 AC 電力の位相を制御することで、該プラズマ中の電子、イオンの動きの時間的な制御を行うことができる。そして、電子の動きが制御される結果、ガス分解が促進されて成膜速度が向上し、また、イオンの動きが制御さ*

被成膜物品 S

物品 S サイズ

AC 電源

プラズマ電流

電極 91 に印加する DC バイアス電圧

DC バイアス電圧印加 繰り返し周波数
デューティ

成膜用原料ガス

成膜真空度

成膜温度

成膜時間

比較例

被成膜物品 S

物品 S サイズ

AC 電源

プラズマ電流

成膜用原料ガス

成膜真空度

成膜温度

成膜時間

次に、前記本発明実施例において、DC バイアス電圧を印加しなかった期間 (A) 及び印加した期間 (B) のそれぞれについて、電極 2、91 間の電圧の時間的推移及び電極 3、91 間の電圧の時間的推移を図 3 に示す。

【0019】このように、電極 2 及び電極 3 と電極 91

成膜速度 (nm/h)

本発明実施例 1000

比較例 400

このように、DC バイアス電圧を周期的に印加した本発明実施例では比較例より高速成膜を行うことができ、また、得られた膜被覆物品の硬度が高く、良質の窒化チタン膜を形成できたことが分かる。

【0020】

【発明の効果】以上のように本発明によると、所定真空状態のもとで平行平板型電極間に処理用ガスを導入するとともに該電極間に交流電力を印加して該ガスをプラズ

* れる結果、物品 S 表面へのイオンの入射が制御されて得られる膜の膜質が向上する。

【0018】次に、図 1 の装置を用いて被成膜物品 S 上に窒化チタン膜を形成した本発明方法実施の具体例について説明する。併せて、図 4 の装置を用いた従来の AC プラズマ CVD 法による窒化チタン膜形成の例 (比較例) についても説明する。

本発明実施例

シリコンウエハ

14mm×20mm

ピークツーピーク電圧 100V、

周波数 50Hz

200mA

-100V

50Hz

50%

TiCl₄ 10sccm

N₂ 20sccm

H₂ 400sccm

1.1 Torr

550℃

1h

シリコンウエハ

14mm×20mm

ピークツーピーク電圧 100V、

周波数 50Hz

200mA

TiCl₄ 10sccm

N₂ 20sccm

H₂ 400sccm

1.1 Torr

550℃

1h

※ 1 との間にそれぞれ DC バイアス電圧を印加することにより、AC 電力の位相が変化していることが分かる。次に、前記本発明実施例及び比較例のそれぞれの成膜速度、並びに得られた窒化チタン膜被覆物品のそれぞれのビッカース硬度 (Hv) を、次表に示す。

ビッカース硬度 (Hv)

2300

2100

マ化し、該プラズマに被処理物品を曝して該物品に目的とする処理を施すプラズマ処理方法及び装置において、前記平行平板型電極間に物品支持ホルダを配置し、該ホルダに被処理物品を支持させ、前記交流電力を印加しつつ該ホルダと前記平行平板型電極との間に直流バイアス電圧を周期的に印加するようにしたので、高速で、しかも良質の処理を行うことができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係るプラズマ処理装置の1例の概略構成を示す図である。

【図2】図1におけるX-X線に沿う断面図である。

【図3】本発明実施例における、DCバイアス電圧オン時(A)及びオフ時(B)の、電極2、91間及び電極3'、91間にそれぞれ印加される電圧の時間的推移を示す図である。

【図4】従来のACプラズマCVD装置例の概略構成を示す図である。

【符号の説明】

1 真空容器

* 2、3' 電極

4 AC電源

5、92 抵抗

6 プラズマ原料ガス供給部

7 排気装置

91 物品支持ホルダを兼ねる電極

91a ヒータ

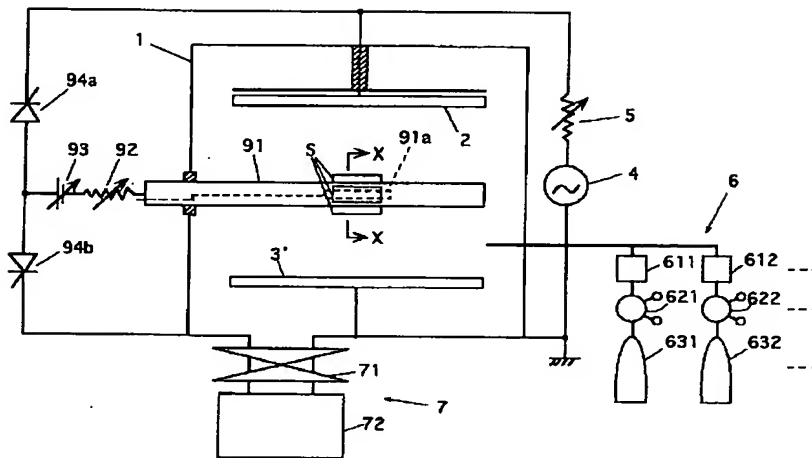
93 DC電源

94a、94b サイリスタ

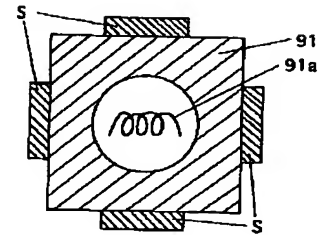
10 S 被成膜物品

*

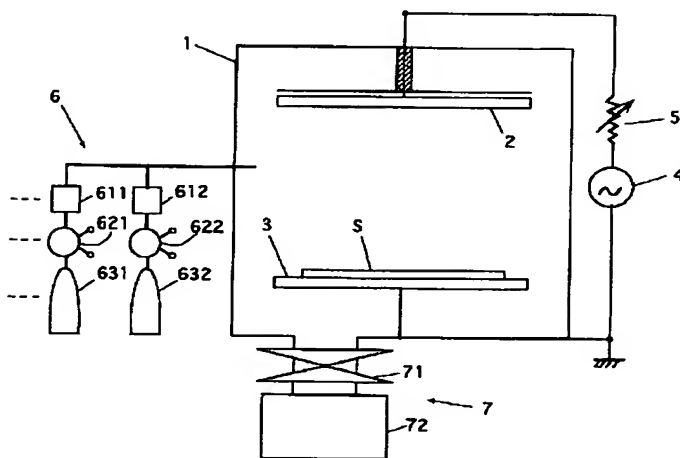
【図1】



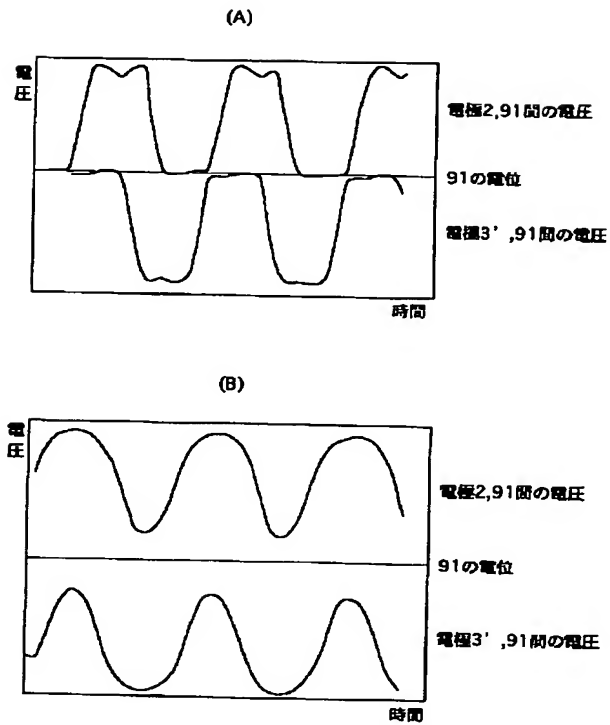
【図2】



【図4】



【図3】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶
H01L 21/304

識別記号 片内整理番号
341

FI
H01L 21/304

技術表示箇所

341D